

REMARKS

Entry of the foregoing, re-examination and reconsideration of the subject matter identified in caption, as amended, pursuant to and consistent with 37 C.F.R. §1.112, and in light of the remarks which follow, are respectfully requested.

The Claims

In accordance with the present amendments, claim 1 has been canceled without prejudice or disclaimer and claims 2-4, 8 and 9 have been amended. Claims 2-10 and 14-28 remain pending in this application. Claims 14-19 stand withdrawn from consideration on the merits as not readable on the elected invention.

Initially, it should be noted that substituent R¹ of the compounds as claimed is on the 2- or 5-position of the cyclopentadienyl (Cp) ring, R² is on the 3- or 4-position, R³ is on the 4- or 3-position, and R⁴ is on the 5- or 2-position. Further, R⁵ is on the 1- or 8-position of fluorenyl (Flu) ring, R⁶ is on the 2- or 7-position, R¹¹ is on the 7- or 2-position, and R¹² is on the 8- or 1-position.

As currently amended, claim 2 now includes the following features:

- (1) R² is hydrogen; thus, the 3- or 4-position of the Cp ring is unsubstituted.
- (2) R³ is a hydrocarbon group or a silicon-containing hydrocarbon group; thus, the 4- or 3-position of the Cp ring is substituted.

- (3) Neighboring groups within R^5 to R^{12} may be bonded to form a ring. By the present amendment, the feature wherein neighboring groups within R^1 to R^4 form a fused ring has been deleted. Thus, the Cp ring can never be part of an indenyl ring.
- (4) In formula (1a), when R^3 is a tert-butyl or trimethylsilyl group and when R^{13} and R^{14} are the same and are both methyl or phenyl, R^6 and R^{11} cannot both be hydrogen.
- (5) When all of R^5 to R^{12} are hydrogen, R^1 and R^4 are not both hydrogen; thus, when the Flu ring is unsubstituted, the Cp ring has at least two substituents.

Information Disclosure Statement

With regard to the issue raised in paragraph (3) of the Office Action, Applicants note that the citation of EP-0-505-9077 was in error and should have been JP 05-059077. Applicants believe that they submitted, with the IDS filed March 14, 2002, a copy of published Japanese Patent Application 5-59077 with an English-language Patent Abstract of Japan obtained from the EPO website. A copy of the Abstract and the Japanese Application are attached and it is respectfully requested that the Examiner consider this document and make it of record.

Rejection Under 35 U.S.C. §112

Claims 4-7 have been rejected under 35 U.S.C. §112, second paragraph, for reasons set forth in paragraph (5) of the Office Action. Reconsideration of this rejection is respectfully requested for at least the following reasons.

The legal standard for determining compliance with the second paragraph of 35 U.S.C. §112 is whether the claims reasonably apprise those of ordinary skill in the art of their scope. See In re Warmerdam, 33 F.3d 1354,1361, 31 USPQ2d 1754,1759 (Fed. Cir. 1994). In determining whether this standard is met, the definiteness of the language employed in the claim must be analyzed, not in a vacuum, but always in light of the teachings of the prior art and of the particular application disclosure as it would be interpreted by one possessing the ordinary level or skill in the pertinent art. In re Johnson, 558 F.2d 1008,1015, 194 USPQ 187, 193 (CCPA 1977).

Claims 4-7 are directed to a process for preparing metallocene compounds of the structures set forth in the claims. Suitable process conditions for accomplishing the preparation are fully described throughout the specification including the working examples. Respectfully, Applicants believe it would make the claims unwieldy to add the various steps and parameters described in the disclosure. It is submitted that the scope of claims 4-7 would be readily apparent to those of ordinary skill in this art upon reviewing the instant specification and in light of the disclosures of the prior art.

Based on the above remarks, the §112 rejection should be withdrawn. Such action is earnestly solicited.

Rejection Under §102 over Alt et al.

Claims 1, 2, 8, 9, 20, 22, 23 and 25 were rejected under 35 U.S.C. §102(b) as anticipated by Alt et al. (J. Organometallic Chemistry (1998)) for the reasons given in paragraph (7) of the Office Action. Reconsideration of this rejection is respectfully requested in view of the above amendments and for at least the following reasons.

The metallocene compounds disclosed in Alt et al. have the following features in common:

- 1) the fluorenyl ring (Flu) is unsubstituted;
- 2) the cyclopentadienyl ring (Cp) is either unsubstituted or substituted only at the 3-position.

To the contrary, amended claim 2 now specifies that when all of R⁵ to R¹² are hydrogen, R¹ and R⁴ are not both hydrogen. Therefore, if the Flu ring is unsubstituted, then the cyclopentadienyl ring (Cp) must have at least two substituents (feature (5) above)).

Accordingly, claim 2 as currently amended, as well as dependent claims 8, 9, 20, 22, 23 and 25, are not anticipated by Alt et al. In view of the above, the §102(b) rejection based on Alt et al. should be withdrawn and such action is respectfully requested.

Rejection Under §102 over Jung et al.

Claims 1, 2, 8, 9, 20, 22, 23 and 25 were rejected under 35 U.S.C. §102(b) as anticipated by Jung et al. (WO 99/14219) for the reasons given in paragraph (8) of the

Office Action. Reconsideration of this rejection is requested in view of the above amendments and for at least the following reasons.

WO '219 discloses metallocene compounds which have a 3-substituted indenyl-fluorenyl ligand. Amended claim 2 specifies that neighboring groups within substituents R⁵ to R¹² may be bonded to form a ring. However, neighboring groups within substituents R¹ to R⁴ cannot form a ring. Thus, the cyclopentadienyl ring cannot be associated with an indenyl ring as in the compounds of the reference. Accordingly, the §102(b) rejection based on WO 99/14219 should be withdrawn and such action is respectfully requested.

Rejection Under §102(b) over Razavi et al.

Claims 1, 3, 8, 9, 20, 22 and 23 were rejected under 35 U.S.C. §102(b) as anticipated by Razavi et al. (WO 98/54230) for the reason set forth in paragraph (9) of the Office Action. Reconsideration and withdrawal of this rejection is requested in view of the above amendments and for at least the reasons which follow.

Metallocene compounds specifically disclosed in Razavi et al. '230 include isopropylidene-(3-t-butyl-5-methyl-cyclopentadienyl fluorenyl)ZrCl₂ and dimethylsilanediyl-(3-t-butyl-2,5-dimethyl-cyclopentadienyl fluorenyl)ZrCl₂. Claim 3, as amended, specifies that when R²² is tert-butyl and when R¹³ and R¹⁴ are methyl groups, R⁶, R⁷, R¹⁰ and R¹¹ are not all hydrogen. In isopropylidene-3-t-butyl-5-methyl-cyclopentadienyl fluorenyl)ZrCl₂, R³ is a tert-butyl group and R¹³ and R¹⁴ are methyl

groups, but all substituents on the fluorenyl ring are hydrogen. Thus, this compound is not encompassed by amended claim 3.

Further, dimethylsilanediyl-(3-t-butyl-2,5-dimethyl-cyclopentadienyl fluorenyl)ZrCl₂ has three substituents on the Cp ring. Contrary to this, in amended claim 3, the Cp ring is only di-substituted. Accordingly, claim 3 is not anticipated by the Razavi et al. publication and the §102(b) rejection of claims 3, 8, 9, 20, 22 and 23 over this reference should be withdrawn. Such action is earnestly requested.

Rejection Under §102(b) over Yano et al.

Claims 1, 2, 8, 9, 20, 21, 23 and 24 were rejected under 35 U.S.C. §102(b) as anticipated by Yano et al. (Macromol. Chem. Phys., 1999) for the reasons given in paragraph (10) of the Office Action. Reconsideration and withdrawal of this rejection are respectfully requested in view of the above amendments and for at least the reasons which follow.

In the Office Action, attention was directed to Examples H1-H5 and H7-H9 on page 1545 and L1-L3 on page 1548. In Examples H1-H4, H7-H9, and L1-L2, Flu has no substituent and Cp has only one substituent. In amended claim 2, when substituents R⁵ to R¹² are all hydrogen, R¹ and R⁴ cannot both be H. Thus, when the Flu ring is unsubstituted, the Cp ring has at least two substituents (feature 5) above)). In H5 and L3, the 3,4-positions on the Cp ring are methyl-substituted. In contrast, amended claim 2 specifies that R² is hydrogen (i.e., the 3,4-positions of the Cp ring are unsubstituted; see

feature 1) above)) and R³ is a hydrocarbon or a silicon-containing hydrocarbon (i.e., the 4- or 3-position is substituted; see feature 2) above)).

Based on the above differences, the §102(b) rejection of claims 2, 8, 9, 20, 21, 23 and 24 over Yano et al. should be withdrawn. Such action is respectfully requested.

Rejection Under §103(a) over Jung et al.

Claims 10, 21, 24 and 26-28 were rejected under 35 U.S.C. §103(a) as unpatentable over Jung et al. (WO 99/14219) for the reasons given in paragraph (12) of the Office Action. Reconsideration of this rejection is requested for at least the following reasons.

The presently claimed metallocene compounds are not disclosed or suggested in this reference for the reasons fully discussed above in connection with the §102(b) rejection. Thus, the features set forth in claims 10, 21, 24 and 26-28, which include the claimed metallocene compounds, are not rendered obvious by the teachings of Jung et al. '219.

In view thereof, the §103(a) rejection of claims 10, 21, 24 and 26-28 over Jung et al. '219 should be withdrawn. Such action is earnestly requested.

Rejection Under §103(a) over Razavi et al.

Claims 10, 26 and 28 were rejected under 35 U.S.C. §103(a) as unpatentable over Razavi et al. (WO 98/54230) for the reasons provided in paragraph (13) of the Office

Action. Reconsideration of this rejection is respectfully requested for at least the following reasons.

The metallocene compounds defined by the present claims are not disclosed or suggested by Razavi et al. '230 for the reasons discussed above. As such, the features described in claims 10, 26 and 28, which include the claimed metallocene compounds, are not rendered obvious by the teachings of the reference.

In view thereof, the §103(a) rejection over Razavi et al. '230 should be reconsidered and withdrawn. Such action is respectfully solicited.

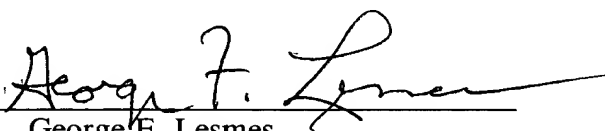
From the foregoing, further and favorable action in the form of a Notice of Allowance is believed to be next in order and such action is earnestly solicited. If there are any questions concerning this paper or the application in general, the Examiner is invited to telephone the undersigned at (703) 838-6683 at his earliest convenience.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: December 11, 2003

By: _____


George F. Lesmes
Registration No. 19,995

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05059077
PUBLICATION DATE : 09-03-93

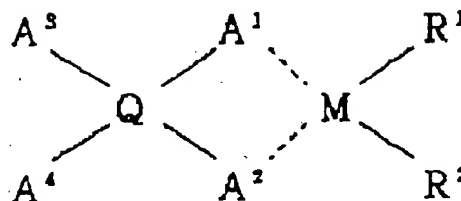
APPLICATION DATE : 28-08-91
APPLICATION NUMBER : 03215740

APPLICANT : MITSUI TOATSU CHEM INC;

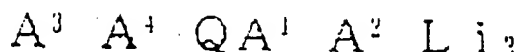
INVENTOR : SHIOMURA TETSUNOSUKE;

INT.CL. : C07F 17/00 C07F 7/00 C08F 4/642
C08F 10/00

TITLE : NEW TRANSITION METAL
COMPOUND



I



II

ABSTRACT : PURPOSE: To provide the subject new compound useful as a component of a catalyst for the polymerization of ethylene and α -olefin.

CONSTITUTION: The compound of formula I [A^1 is tetrasubstituted cyclopentadienyl; A^2 is (substituted) fluorenyl; A^3 and A^4 are 1-10C alkyl, 6-20C aryl, alkylaryl, arylalkyl, halogenated aryl, H, etc.; Q is 1-10C hydrocarbon group, etc., binding A^1 and A^2 together; R^1 and R^2 are halogen, 6-20C aryl, alkylaryl, etc.; M is Ti, Zr or Hf], e.g. dimethylsilylene (tetramethylcyclopentadienyl) (9-fluorenyl)zirconium dichloride. The compound of formula I wherein Q is C can be produced by reacting a fulvene compound of formula $A^3A^4Q=A^1$ with a compound of formula HA^2Li and HCl, reacting the produced compound of formula $A^3A^4QHA^1HA^2$ with n-BuLi to obtain a compound of formula II and reacting the compound with a compound of formula MX_4 .

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-59077

(43) 公開日 平成5年(1993)3月9日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 17/00		9160-4H		
7/00	A	8018-4H		
C 0 8 F 4/642	M F G	9053-4J		
10/00				

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平3-215740

(22) 出願口 平成3年(1991)8月28日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 井上 則英

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 神野 政弘

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 潮村 哲之助

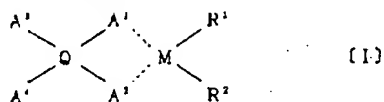
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(51) 【発明の名称】 新規遷移金属化合物

(57) 【要約】

【構成】 下記一般式



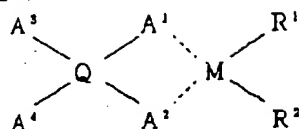
(ここで、A¹ は4価橋シクロペンタジエニル基、A² はフルオレニル基、または置換フルオレニル基を示す。A¹、A² は炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、ハロゲン化アリール基または酸素、窒素、硫黄、珪素などのヘテロ原子を含む炭化水素基または水素原子である。QはA¹、A²を連結する炭素数1～10の炭化水素基または珪素、ゲルマニウム、錫を含む炭化水素基である。また、A¹、A²は互いに連結していてA¹、A²、Qの間で環構造を形成していてもよい。R¹、R²はハロゲン原子、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基を示す。Mはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。)で表される新規遷移

金属化合物。

【効果】この新規遷移金属化合物を助触媒とともに使用することによりポリオレフィンを製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1) (化1)



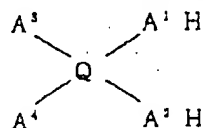
(1)

(ここで、 A^1 は4置換シクロペンタジエニル基、 A^2 はフルオレニル基、または置換フルオレニル基を示す。 A^3 、 A^4 は炭素数1～10までのアルキル基、炭素数6～20までのアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、ハロゲン化アリール基または酸素、窒素、硫黄、珪素などのヘテロ原子を含む炭化水素基または水素原子である。Qは A^1 、 A^2 を連結する炭素数1～10までの炭化水素基または珪素、ゲルマニウム、錫を含む炭化水素基である。また、 A^3 、 A^4 は互いに連

※結していて A^3 、 A^4 、Qの間で環構造を形成していてもよい。 R^1 、 R^2 はハロゲン原子、水素原子、炭素数1～10までのアルキル基、炭素数6～20までのアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基を示す。Mはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。)で表される新規遷移金属化合物。

【請求項2】一般式(II) (化2)

(化2)



(11)

(ここで、 A^1 は4置換シクロペンタジエニル基、 A^2 はフルオレニル基、または置換フルオレニル基を示す。 A^3 、 A^4 は炭素数1～10までのアルキル基、炭素数6～20までのアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、ハロゲン化アリール基または酸素、窒素、硫黄、珪素などのヘテロ原子を含む炭化水素基または水素原子である。Qは A^1 、 A^2 を連結する炭素数1～10までの炭化水素基または珪素、ゲルマニウム、錫を含む炭化水素基である。また、 A^3 、 A^4 は互いに連結していて A^3 、 A^4 、Qの間で環構造を形成していてもよい。Hは水素原子である。)で表される有機化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規な遷移金属化合物に関する。詳しくはある特定の配位子を有する遷移金属化合物に関する。本発明の化合物はエチレンまたは α -オレフィン重合用触媒成分として有用である。

【0002】

【従来の技術】シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基、またはそれらの誘導体を配位子とする遷移金属化合物、いわゆるメタロセン化合物は、助触媒、例えばアルミノキサンと共に使用して α -オレフィンを重合することによりポリ- α -オレフィンが製造できることが知られている。特開昭58-19309号公報には、

(シクロペンタジエニル)：MeRHa1

(ここで、Rはシクロペンタジエニル、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル、ハロゲンであり、Meは遷移金属であり、Ha

1はハロゲンである)で表される遷移金属化合物とアルミノキサンからなる触媒の存在下エチレンおよび/または α -オレフィンを重合または共重合させる方法が記載されている。

【0003】特開昭60-35008号公報には、少なくとも2種のメタロセン化合物とアルミノキサンからなる触媒を用いることにより幅広い分子量分布を有するポリ- α -オレフィンが製造できることが記載されている。

【0004】特開昭61-130314号公報には、立体的に固定したジルコン・キレート化合物およびアルミノキサンからなる触媒を用いてポリオレフィンを製造する方法が記載されている。また、同公報には、遷移金属化合物としてエチレンビス-(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドを使用することにより、アイソタクチック度の高いポリオレフィンが製造する方法が記載されている。特開昭64-66124号公報には、珪素で架橋したシクロペンタジエニル化合物を配位子とする遷移金属化合物およびアルミノキサンを有効成分とする立体規則性オレフィン重合体製造用触媒が開示されている。

【0005】特開平2-41303号公報には、下記式

$R''(Cp-R_a)(Cp-R'_a)MeQ_1$
(但し、各Cpはシクロペンタジエニル又は置換されたシクロペンタジエニル環であり；各R_aは同一又は異なっていてよく、1～20炭素原子を有するヒドロカルビル残基であり；各R'_aは同一又は異なっていてよく、1～20炭素原子を有するヒドロカルビル残基であり；R''は触媒に立体剛性をもたらすCp環の間の

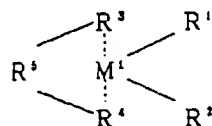
構造的架橋であり；Meは元素の周期律表の4b, 5b, 又は6b族の金属であり；各Qは1~20炭素原子を有するヒドロカルビル残基又はハロゲンであり； $0 \leq k \leq 3$ ； $0 \leq n \leq 4$ ；及び $1 \leq m \leq 4$ であり；及びR'は(CpR')が(CpR)と立体的に相違しているように選択される、によって表記されるシンジオタクチックポリオレフィンを製造するために使用されるメタロセン触媒。を一成分とする触媒を使用することによってシンジオタクティシティーの良好なポリ-α-オレフィンが製造できることが記載されている。

[0006] また、同公報には上記メタロセン化合物を2種以上使用することにより幅広い分子量分布を有するシンジオタクチックポリ-α-オレフィンが製造できることが記載されている。

[0007] 特開平2-274703号公報には、下記式(化3)

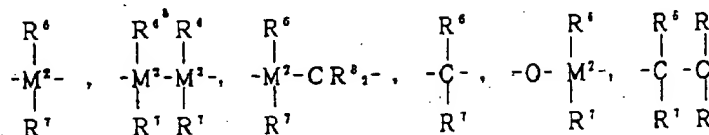
[0008]

[化3]



20

*



=BR⁶, =AlR⁶, -Ge-, -Sn-, -O-, 30
-S-, =SO, =SO, =NR⁶, =CO, =PR⁶
または=P(O)R⁶を意味し、その際R⁶, R⁷およびR⁵は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数1~10のフルオロアルキル基、炭素原子数6~10のフルオロアリール基、炭素原子数6~20のアリール基、炭素原子数1~10のアルコキシ基、炭素原子数2~10のアルケニル基、炭素原子数7~40のアリールアルキル基、炭素原子数8~40のアリールアルケニル基または炭素原子数7~40のアルキルアリール基を意味するかまたは、R⁵およびR⁷またはR⁶およびR⁵はそれぞれそれらの結合する原子と一緒に成って環を形成し、そしてM²は珪素、ゲルマニウムまたは錫である。)で表される遷移金属成分およびアルミノキサンからなる触媒の存在下にオレフィンを重合することにより高分子量のシンジオタクチックポリオレフィンを製造する方法が記載されている。

[0010] また、特開平2-274704号公報には、同様のハフニウム化合物を用いて高分子量のシンジオタクチックポリオレフィンを製造する方法が記載され 50

* (式中、M¹はチタニウム、ジルコニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルであり、R¹およびR²は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数1~10のアルコキシ基、炭素原子数6~20のアリール基、炭素原子数6~20のアリールオキシ基、炭素原子数2~10のアルケニル基、炭素原子数7~40のアリールアルキル基、炭素原子数7~40のアルキルアリール基または炭素原子数8~40のアリールアルケニル基を意味し、R³およびR⁴は異なっており、中心原子M¹と一緒にサンドイッチ構造を形成し得る単核または多核炭化水素基を意味し、R⁵は(化4)

[0009]

[化4]

ている。このように、これらの触媒系ではメタロセン成分の構造を変えることにより異なった物性を有するポリオレフィンが製造できるため、種々の遷移金属化合物の合成が行われ、これらを用いて種々の物性を有するポリオレフィンが製造されている。

[0011] しかしながら、4置換シクロペンタジエニルおよびフルオレニル化合物が珪素または珪素などで架橋した配位子を有する遷移金属化合物はこれまで知られていない。さらに、このような化合物を触媒の一成分として用いてポリオレフィンを得た例は全くない。

[0012]

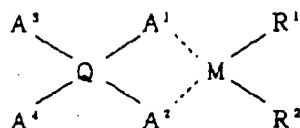
【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、上述のような新規な遷移金属化合物を合成することに成功し、さらにこれらの遷移金属化合物を公知の助触媒と組み合わせる使用することによりポリオレフィンを効率よく製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013]

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は一般式(1)(化5)

[0014]

【化5】



【I】

(ここで、A³ は4置換シクロペンタジエニル基、A² はフルオレニル基、または置換フルオレニル基を示す。A¹、A⁴ は炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、ハロゲン化アリール基または酸素、窒素、硫黄、珪素などのヘテロ原子を含む炭化水素基または水素原子である。QはA¹、A²を連結する炭素数1~10の炭化水素基または珪素、ゲルマニウム、錫を含む炭化水素基である。また、A³、A⁴は互いに連結してA¹、A²、Qの間で環構造を形成していてもよい。R^{*}

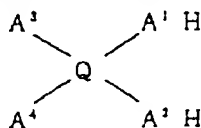
*、R² はハロゲン原子、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基を示す。Mはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。)で表される新規遷移金属化合物を提供することにある。

【0015】さらに本発明は上記遷移金属化合物を合成するための中間体として、

一般式 (II) (化6)

【0016】

【化6】

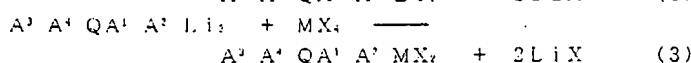
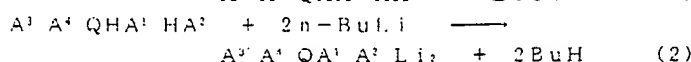
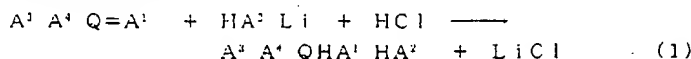


【II】

(ここで、A³ は4置換シクロペンタジエニル基、A² はフルオレニル基、または置換フルオレニル基を示す。A¹、A⁴ は炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、ハロゲン化アリール基または酸素、窒素、硫黄、珪素などのヘテロ原子を含む炭化水素基または水素原子である。QはA¹、A²を連結する炭素数1~10の炭化水素基または珪素、ゲルマニウム、錫を含む炭化水素基である。また、A³、A⁴は互いに連結してA¹、A²、Qの間で環構造を形成していてもよい。Hは水素原子である。)で表される有機化合物を提供することにある。

【0017】一般式 (I) および (II) 中、A¹ は4置換シクロペンタジエニル基であり、好ましくはテトラメチルシクロペンタジエニル基である。A² はフルオレニル基、または置換フルオレニル基を示す。A² の具体例としては、フルオレニル基、2、7-ジtert-ブチルフルオレニル基などを挙げることができる。A³、A⁴ は炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、ハロゲン化アリール基または酸素、窒素、硫黄、珪素などのヘテロ原子を含む炭化水素基または水素原子である。A

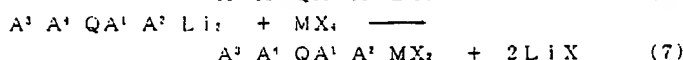
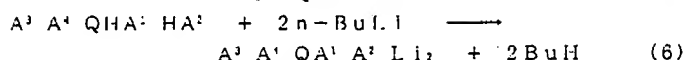
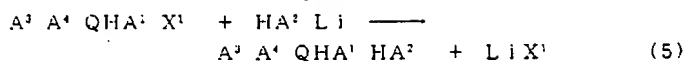
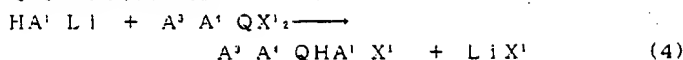
Qが炭素原子の場合、



A³、A⁴ の具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、トリル基、フルオロフェニル基、メトキシフェニル基、ベンジル基などを挙げることができる。QはA¹、A²を連結する炭素数1~10の炭化水素基または珪素、ゲルマニウム、錫を含む炭化水素基であり、好ましくは炭素原子、珪素原子である。また、A³、A⁴は互いに連結してA²、A⁴、Qの間で環構造を形成していてもよい。そのような場合のA³、A⁴、Qがなす基としては、例えばシクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基、シクロペンタン-1-シラー-1-イリデン基、テトラヒドロピラン-4-イリデン基などを挙げることができる。R¹、R²はハロゲン原子、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~20までのアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基を示し、好ましくは塩素原子、メチル基、ベンジル基である。Mはチタン、ジルコニウム、ハフニウムを示し、好ましくはジルコニウム、ハフニウムである。

【0018】本発明の一般式 (I) で表される遷移金属化合物は、例えば下記のような経路により合成することができる。

7
Qが炭素原子以外の場合、



(ここでX、X¹はハロゲン原子である。)さらに、上
記A³A⁴QA¹A²MX₂は、RLiやRMgX(R
はアルキル基、アリール基、アリールアルキル基であ
る)などの周期律表1A族、2A族の有機金属化合物と
反応させることにより、Xの少なくとも1つをRで置換
した化合物を得ることができる。

【0019】反応式(1)で使用するA³A⁴Q=A
で表されるフルベン化合物は、例えば、J. Org. Che
m., 33, 2368 (1968)、J. Organomet. Chem., 353, 9
3 (1984)などに記載されている方法を用いて合成す
ることができる。反応式(1)、(2)および(3)で示
される反応は特開平2-41303号公報、特開平2-274703
号公報などに記載されている遷移金属化合物における反
応条件に準じて行える。(4)、(5)、(6)、
(7)で示される反応については特開平2-75609号公報
などに記載されている遷移金属化合物における反応条件
に準じて行える。(1)反応式(1)、(2)または反
応式(4)、(5)、(6)を行う際に使用する溶媒と
してはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどのエ
ーテル類が好ましく利用される。反応式(3)および
(7)を行う際に使用する溶媒としては、テトラヒドロ
フラン、ジエチルエーテルなどのエーテル類、クロロホル
ム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素の他
に、ペンタン、ヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの脂
肪族または芳香族炭化水素媒体も使用することができ
る。前記反応式(1)または(5)で得られる一般式[1]
で表されるA³A⁴QHA¹HA²は本発明における
新規化合物であり、本発明の一般式(1)で表される遷
移金属化合物を合成するための中間体として有用であ
る。

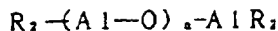
【0020】一般式[1]で表される有機化合物の具体例
としては、(テトラメチルシクロペンタジエニル)(9-フル
オレニル)ジメチルシラン、(テトラメチルシクロペン
タジエニル)(2,7-ジ-1-ブチル-9-フルオレニル)ジ
メチルシラン、(テトラメチルシクロペンタジエニル)
(9-フルオレニル)ジフェニルシラン、(テトラメチル
シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-1-ブチル-9-フルオレ
ニル)ジフェニルシラン、(テトラメチルシクロペンタ
ジエニル)(9-フルオレニル)エタン、(テトラメチルシ
クロペンタジエニル)(2,7-ジ-1-ブチル-9-フルオレニ
ル)エタンなどが挙げられる。

【0021】本発明の一般式(1)で表される遷移金属
化合物の具体例としては例えば、ジメチルシリレン(テ
トラメチルシクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)
ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(テト
ラメチルシクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)
ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン(テトラメチ
ルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-1-ブチル-9-フル
オレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリ
レン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ
-1-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジメ
チル、ジフェニルシリレン(テトラメチルシクロペンタ
ジエニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリ
ド、ジフェニルシリレン(テトラメチルシクロペンタジ
エニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジメチル、
ジフェニルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエ
ニル)(2,7-ジ-1-ブチル-9-フルオレニル)ジル
コニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(テトラメチ
ルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-1-ブチル-9-フル
オレニル)ジルコニウムジメチル、エチリデン
(テトラメチルシクロペンタジエニル)(9-フルオレ
ニル)ジルコニウムジクロリド、エチリデン(テトラメ
チルシクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジル
コニウムジメチル、エチリデン(テトラメチルシクロペ
ンタジエニル)(2,7-ジ-1-ブチル-9-フルオレ
ニル)ジルコニウムジクロリド、エチリデン(テトラメ
チルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-1-ブチル-9-フル
オレニル)ジルコニウムジメチルなどの他に同
様のハフニウム化合物を挙げることができる。

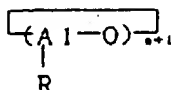
【0022】本発明の一般式(1)で表される新規遷移
金属化合物は、メタロセン化合物とともに使用される公
知の助触媒と組み合わせることによりオレフィン重合用
触媒として使用することができる。そのような助触媒と
しては、公知のアルミノキサン類の他に特表平1-50
1950号公報、特表平1-502036号公報に記載
されているような遷移金属カチオンを安定化することの
できる化合物などを挙げることができる。

【0023】アルミノキサン類としては一般式(化7)

【化7】



および/または



(ここでRは炭素数1~10の炭化水素基、nは2以上の整数を示す。)で表される化合物であり、特にRがメチル基であるメチルアルミノキサンでnが5以上、好ましくは10以上のものが利用される。上記アルミノキサン類には若干のアルキルアルミニウム化合物が混入していても差し支えない。

【0025】上記遷移金属化合物に対するアルミノキサンの使用割合としては10~100000モル倍、通常50~10000モル倍である。

【0026】本発明における遷移金属触媒化合物および/または助触媒は、そのままでもSiO₂、Al₂O₃、MgCl₂などのチーグラー型触媒を担持する公知の担体上に担持して使用してもよい。

【0027】本発明の遷移金属触媒化合物を用いた重合方法および重合条件については特に制限はなくα-オレフィンの重合で行われる公知の方法が用いられ、不活性炭化水素媒体を用いる溶媒重合、または実質的に不活性炭化水素媒体の存在しない塊状重合、気相重合も利用でき、重合温度としては-100~200℃、重合圧力としては常圧~100kg/cm²で行うのが一般的である。好ましくは-50~100℃、常圧~50kg/cm²である。

【0028】触媒の処理および/または重合に際し使用される炭化水素媒体としては例えばブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素の他に、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素も使用することができる。

【0029】重合に際し使用されるオレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンなどの炭素数3~25のα-オレフィンおよびエチレンを挙げることができる。

【0030】本発明の遷移金属触媒化合物は、オレフィンの単独重合のみならず、例えばプロピレンとエチレン、プロピレンと1-ブテンなどの炭素数2~25程度のエチレンまたはα-オレフィンの共重合体を製造する際にも利用できる。

【0031】

【実施例】以下に本発明を実施例によって具体的に説明する。

実施例1

【遷移金属化合物の合成】

テトラメチルシクロペンタジエニルフルオレニルジメチルシラン

充分窒素置換した500mlのガラス製フラスコに、J. Am. Chem. Soc., 112, 9558(1988)に記載されている方法により合成したテトラメチルシクロペンタジエニルジメチルクロシラン7.3gをフルオレニルナトリウム3.4mmolを含むTHF溶液150mlに滴下した。室温で24時間反応させた後、沈澱を濾別、濾液を減圧留去することにより10.8gのテトラメチルシクロペンタジエニルフルオレニルジメチルシランを得た。この化合物の物性値を下に示す。

【0032】¹H-NMRスペクトル(90MHz, CDCl₃溶液)(ppm)

7.9~7.2(m, 8H), 4.13(s, 1H), 3.25(s, 1H), 1.98(s, 6H), 1.85(s, 6H), -0.31(s, 6H)

ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

充分窒素置換した300mlのガラス製フラスコに、上記合成したテトラメチルシクロペンタジエニルフルオレニルジメチルシラン5.0gを装入しTHF100mlに溶解した。この溶液にn-BuLi30mmolを滴下し、室温で一晩反応させた後溶媒を減圧留去し、得られた固体をペンタン洗浄することによりジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジリチウムを得た。このジリチウム塩を-78℃で200mlの塩化メチレンに溶解し、さらに四塩化ジルコニウム3.4gを加えた。12時間かけて室温までゆっくり昇温した後、反応液を濾過、濾液を濃縮することにより生成した沈澱を濾過、乾燥することにより黄色粉末のジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド1.3gを得た。この化合物の物性値を下に示す。

【0033】¹H-NMRスペクトル(90MHz, C

(7)

特開平5-59077

11

DCI, 溶液) (ppm)

8.2~7.1 (m, 8H), 1.98 (s, 6H),

1.87 (s, 6H), 1.31 (s, 6H)

〔重合検定〕充分窒素置換した1.5lのオートクレー
プにプロピレン0.75lを装入し、次いで上配合成し
たジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエ
ンル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド3.
0mgおよび東ソー・アクゾ(株)製メチルアルミノキ
サン(重合度17.7)1.0gを加え、40℃で1時

12

間重合した。少量のメタノールを系内に導入すること
により重合を停止し、未反応のプロピレンをバージし、さ
らに大量のメタノール塩酸で洗浄、乾燥することにより
8.0gのポリプロピレンを得た。

〔0034〕

〔発明の効果〕この新規遷移金属化合物を助触媒ととも
に使用することによりポリオレフィンを製造することが
できる。